

P24007.P08



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Wolfgang MEYER-INGOLD et al.

Appln No. : 10/681,236

Group Art Unit: 1616

Filed : October 9, 2003

Examiner: Unknown

For : ANTIMICROBIAL WOUND COVERING ARTICLE

**SUPPLEMENTAL CLAIM OF PRIORITY
SUBMITTING CERTIFIED COPY**

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

Sir:

Further to the Claim of Priority filed October 9, 2004 and as required by 37 C.F.R. 1.55, Applicant hereby submits a certified copy of the application upon which the right of priority is granted pursuant to 35 U.S.C. §119, i.e., of German Application No.103 16 156.2, filed April 9, 2003.

Respectfully submitted,
Wolfgang MEYER-INGOLD et al.

Neil F. Greenblum,
Reg. No. 28,394

Reg. No. 50,417

May 13, 2004
GREENBLUM & BERNSTEIN, P.L.C.
1950 Roland Clarke Place
Reston, VA 20191
(703) 716-1191

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 16 156.2

Anmeldetag: 09. April 2003

Anmelder/Inhaber: Beiersdorf AG,
20245 Hamburg/DE

Bezeichnung: Antimikrobiell ausgerüstete Polymermaterialien
und deren Verwendung als Wundauflage

IPC: A 61 L, C 03 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 08. April 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Stremme

Beiersdorf AG

Antimikrobiell ausgerüstete Polymermaterialien und deren Verwendung als Wundauflage

5

Die Erfindung betrifft Polymermaterialien, die bevorzugt selbstklebend ausgerüstet und antimikrobiell wirksam sind, deren Verwendung als Wundauflage sowie Verbandsmaterialien enthaltend diese Polymermaterialien. Die Kombination von Polymermaterialien, wie beispielsweise Polyurethan, mit den bestimmten silberhaltigen

10 Gläsern generiert eine feuchte Wundheilung und gewährleistet gleichzeitig eine hohe Produktstabilität und eine hohe Verfärbungsstabilität der Wundauflage.

15

Die Behandlung und Heilung von bakteriell kontaminierten beziehungsweise von infizierter Haut oder Wunden stellt eine große Herausforderung für die Medizin und Naturwissenschaften dar. Vor allem bei schwer heilenden und chronischen Wunden tritt oftmals eine Besiedelung durch verschiedenste Mikroorganismen auf, die den Verlauf der Heilung stark verzögern oder manchmal auch völlig unterbinden. Aber auch bei akuten Wunden, die durch Traumata, chirurgische Eingriffe oder auch nur einfache Verletzungen entstanden sind, ist ein Eindringen von pathogenen Keimen nicht in jedem

20 Fall auszuschließen.

25

Durch das Eindringen der Keime findet eine Kolonisation der Wunde mit Mikroorganismen statt. Bei einer Besiedlung der Wunde mit mehr als 10^5 KBE/g spricht man von einer infizierten Wunde (M.C.Robson „Clinical Research can improve the outcome of treatment of problem wounds : Infection as a paradigm“, 8th Annual Meeting of the ETRS, Copenhagen, DK, August 27-30, 1998). Durch die massive Besiedlung des Wundmilieus mit Mikroorganismen kann es zu einer massiven Störung des Heilungsverlaufes kommen, der in letzter Konsequenz zur Lethalität führen kann. Häufige Auslöser von bakteriellen Wundinfektionen gehören zu den Gattungen

30 Pseudomonas, Staphylococcus, Clostridium und bei den Hefen und Schimmelpilzen zu den Gattungen Candida und Aspergillus. Eine Eingrenzung auf wenige Arten ist nicht möglich, da viele der Mikroorganismen als opportunistische Krankheitserreger anzusehen sind.

35

Es sind verschiedene Möglichkeiten beschrieben, Mikroorganismen aus dem kontaminierten oder infizierten Gewebe einer Wunde zu entfernen, beziehungsweise

darin abzutöten. Außer durch die orale Gabe von Antibiotika kann das Entfernen von pathogenen Mikroorganismen aus einer Wunde nach dem Stand der Technik durch die topische Anwendung eines Desinfektionsmittels oder eines Antibiotikums erreicht werden. Ferner sind Antiseptika und Antibiotika zytotoxisch, und darüber hinaus haben

5 viele pathogene Stämme Resistenzen gegen Antibiotika entwickelt. Dass sogar auch Resistenz-Entwicklung gegenüber einem Antiseptikum möglich ist, wurde am Beispiel Triclosan resistenter E. coli Bakterien berichtet (McMurry LM et al (1998) FEMS Microbiol Lett 166(2): 305-9, Cookson BD et al (1991) Lancet 337 (8756): 1548-9; Uhl S (1993) Lancet 342(8865): 248). Maßgeblich dabei war vor allem der weitverbreitete und

10 prophylaktische Einsatz von Triclosan (Irgasan®) in Seifen, Deos, Textilien und Kunststoffen.

Hinlänglich bekannt und beispielhaft zur antimikrobiellen und/oder vorbeugenden Therapie von kontaminierten beziehungsweise infizierten Wunden ist die Verwendung von Oxidantien (zum Beispiel Jodtinktur) oder Antiseptika (zum Beispiel Salben mit

15 Silbersulfadiazin). Auch in Form von entsprechend antimikrobiell ausgerüsteten oder imprägnierten Wundauflagen und Wundversorgungsmaterialien kommen derartige Agentien zum Einsatz. Bekannt ist dabei auch der Einsatz von silberhaltigen Zeolithen. Eine Übersicht der aus dem Stand der Technik bekannten antimikrobiell wirksamen silberhaltigen Wundversorgungsmaterialien liefert DE-A1-19958458.

20 DE-A1-19958458 offenbart Wundauflagen, die aus einem synthetischen Polymermaterial bestehen, das metallionenhaltige Zeolithe enthält.

Bekannt sind darüber hinaus aus der EP-A1-1116698 und EP-A1-1116700 silberhaltige Gläser, die eine antimikrobielle Wirksamkeit aufweisen. Diese werden jedoch nur in thermoplastischen Polymeren eingebettet, die im Haushalts- und Sanitärbereich in

25 verschiedensten Formen wie Wandtapeten, Schneidbretter o. ä. eingesetzt werden.

Neben der antimikrobiellen Wirksamkeit steht auch die Schaffung eines feuchten Wundmilieus, das im Gegensatz zur traditionellen trockenen Wundbehandlung, wie zum Beispiel mittels Mullkompressen, den natürlichen Abläufen der Wundheilung

30 physiologische und damit bessere Konditionen bietet, im Zentrum der Entwicklung der antimikrobiellen Wundheilung.

EP-A1-1159972 offenbart ein Verbandmaterial bestehend aus einer selbstklebenden Hydrokolloid-Zusammensetzung, das ein feuchtes Wundmilieu ermöglicht und ein antimikrobielles Agenz, enthaltend Silber, Kupfer und Zink, enthält.

- 5 Auf dem Markt ist unter dem Namen Contreet-H® der Firma Coloplast ein antibakterieller Hydrokolloidverband erhältlich, der eine feuchte Wundbehandlung und eine antibakterielle Wirkung durch Imprägnierung mit ionischem Silber ermöglicht.

Entsprechende Verbände sind in WO 00/09173 und US 5681575 sowie in WO 02/062403 und WO 02/078755 beschrieben.

- 10 WO 02/062403 beschreibt eine antimikrobielle Wundauflage, die in der Klebmatrix einen silberhaltigen Komplex, umfassend mindestens ein Element der Gruppe IV des PSE enthält. Als bevorzugte Elemente werden Titan, Hafnium oder Zirkonium genannt, wobei der Komplex bevorzugt ein Phosphatkomplex darstellt.

- 15 Die Silberionen, in einem Anteil von 0,01 bis 30 mg/cm² Wundauflage, werden nur bei Kontakt mit ionischer Lösung freigesetzt. Dabei kommen als Klebmassen nur solche in Frage, die die Silberfreisetzung und antimikrobielle Aktivität des Silbers nicht herabsetzen. Als Beispiel wird ein Polyurethanschaum als Matrix beschrieben, wobei die Schaumcharakteristik im Hinblick auf die Freisetzungsrates zwingend ist.

- 20 WO 02/078755 beschreibt eine antimikrobielle Wundauflage mit einer Silberfreisetzung von 50 bis 10.000 µg/cm² Wundauflage sowie einer Aufnahmekapazität an Wundexudat von mehr als 0,09 g/cm².

- 25 Die Silberverbindungen liegen dabei, wie in WO 02/062403, in komplexer Form mit Elementen der 4. Gruppe des PSE vor. Bevorzugt ist auch hier ein Zirkoniumphosphatkomplex.

Die in WO 02/078755 angegebene sehr weit gefasste Freisetzungsrates liegt dabei in Bereichen, die ebenfalls mit den bekannten silberhaltigen antimikrobiellen Wundauflagen des Standes der Technik erreicht werden.

- 30 Allen zuvor beschriebenen aus dem Stand der Technik bekannten antimikrobiell wirksamen Verbandsmaterialien, die Silber enthalten, ist jedoch zumindest ein Nachteil inne. Die silberhaltigen Verbandsmaterialien zeigen nach einer gewissen Zeit aufgrund der Bildung elementaren Silbers bzw. Silberoxids eine Dunkelfärbung. Vor allem durch Wärme, Feuchtigkeit, Licht und/oder Strahlungseinflüssen wird die Dunkelfärbung

beschleunigt. Das unästhetische dunkelbraune oder schwarze Silberoxid hat zudem keinerlei keimabtötende Wirkung mehr, so dass die Dauerhaftigkeit der Wirksamkeit der bekannten Verbandsmaterialien leidet. Damit lässt die antimikrobielle Wirksamkeit nach kurzer Zeit nach oder aufwendige Versiegelungs- und Verpackungsschritte sind für
 5 derartige Produkte notwendig. Insbesondere genügen diese Produkte nicht den ästhetischen Ansprüchen der Konsumenten.

Es bestand daher der Wunsch nach einem antimikrobiellen Polymermaterial, das als Verbandsmaterial, insbesondere als Wundauflage, angewendet alle positiven
 10 Eigenschaften der einzelnen bekannten antimikrobiellen Verbandsmaterialien in sich vereint und gleichzeitig die bestehenden Nachteile dieser Materialien vermeidet.

Insbesondere soll das Polymermaterial

- bevorzugt selbstklebend ausgerüstet sein, um zusätzliche Befestigungsmaterialien zu ersparen,
- 15 - einfach im Aufbau, um unkompliziert auch von Laien handhabungsfähig zu sein,
- ggf. ein feuchtes Wundmilieu generieren,
- antimikrobiell wirksam sein, und das auch mit möglichst geringen Wirkstoffanteilen,
- lagerfähig sein, ohne Einbussen hinsichtlich zuvor genannter Eigenschaften,
- ästhetischen Ansprüchen der Konsumenten genügen,
- 20 - stabil gegen äußere Einflüsse, wie Licht, Feuchtigkeit und/oder Strahlung

Insbesondere soll das antimikrobiellen Polymermaterial den ästhetischen Ansprüchen genügen und sich auch nach längerer Zeit nicht verfärben.

25 Diese Bündel an Aufgaben galt es zu lösen.

Gelöst werden diese Aufgaben durch ein Polymermaterial, wie es im Hauptanspruch niedergelegt ist. Gegenstand der Unteransprüche sind dabei vorteilhafte Weiterbildungen des Materials und deren Verwendung.

30

Es war überraschend und für den Fachmann nicht vorauszusehen, dass ein Polymermaterial enthaltend antimikrobiell wirksame silberhaltige Gläser der Zusammensetzung

40 – 75 mol% P_2O_5 ,

35 – 55 mol% CaO+MgO,

0 – 5 mol% Na₂O+K₂O,

5 - 20 mol% SiO₂+Al₂O₅ and

0,1 – 8 mol% Ag₂O, bezogen auf die Glaszusammensetzung, das Bündel an
5 Aufgaben vollständig löst.

Besonders ein Polymermaterial das ein silberhaltiges Glas mit der Zusammensetzung 73.35 Gew.% P₂O₅, 18.33 Gew.% MgO, 6.32 Gew.% Al₂O₃, 2,0 Gew.% Ag₂O aufweist, hat sich als besonders anwendungsfreundlich und wirksam erwiesen.

10



Das hierbei enthaltende antimikrobiell wirksame Silber ist in Form freier Silberionen verfügbar und nur der Zusammensetzungsschreibweise des Glases entsprechend als Oxid Ag₂O gekennzeichnet.

15

Das Polymermaterial dient in erster Linie als Verbandsmaterial zum Auftragen auf die menschliche Haut. Unter Verbandsmaterialien werden auch Wundauflagen verstanden, so dass insbesondere das erfindungsgemäße Polymermaterial vorteilhaft als Wundauflage einzusetzen ist.

20



Gegenstand der Erfindung ist ein Polymermaterial mit antimikrobiellen Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, dass Materialien, die in der Wundheilung Verwendung finden, wie synthetische Polymermaterialien, zum Beispiel Polyurethane, Polyacrylate, SIBS-Massen, SEBS-Massen, Naturkautschukmassen sowie Chitosane, Alginate, Hydrogele, Hydrokolloide, insbesondere aber Polyurethane, kombiniert werden mit den silberhaltigen Gläsern, die in bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung mit 0,01 bis 40 Gew.%, insbesondere bevorzugt 0,05 bis 1 Gew.%, in die Polymermaterialien eingearbeitet werden können. Dabei ist es nicht erforderlich, dass die Matrix zwingend geschäumt sein muß, wie es im Stand der Technik zur effektiven Silberfreisetzung gefordert wird.

25

30

Bevorzugt werden selbstklebende Polymermaterialien ausgewählt, um eine zusätzliche Randverklebung der Wundauflage zu vermeiden.

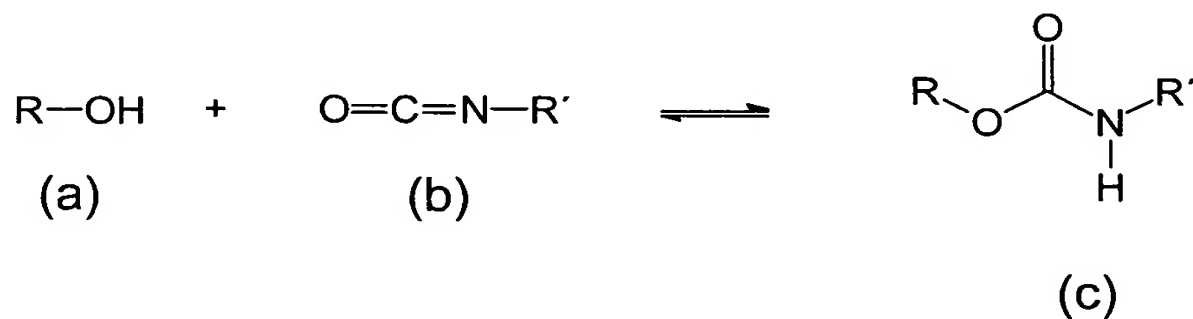
Erfindungsgemäß besonders hervorzuheben ist die Verwendung der silberhaltigen Gläser als Bestandteil in einer selbstklebend ausgerüsteten Polyurethanmatrix, die als hydroaktive Wundauflage für die feuchte Wundheilung eingesetzt werden kann.

Vorzugsweise kommen elastische, vernetzte Polyurethane mit einem Masseauftragsgewicht von 50 bis 2500 g/m² zum Einsatz, wie sie zum Beispiel in der WO 97/43328 A1 beschrieben sind.

5

In der Regel werden Polyurethane aus den bekannten Ausgangsverbindungen der Polyurethanchemie nach bekannten Verfahren hergestellt, die in den Patenten DE-OS 3103499, DE-OS 3103500, EP 0 147 588 A1, EP 0 665 856 B1 oder DE 196 18 825 A1 dargestellt werden.

- 10 Polyurethan wird als Grundlage für das Polymermaterial verwendet. Die Herstellung des Polyurethans (c) erfolgt durch die Polymerisation eines Alkohols (a) mit einem Isocyanat (b).



- 15 Ein entscheidender Vorteil der Polyurethanpolymer- oder gelmatrizes sind ihre selbstklebende Eigenschaften, die ein zusätzliches Aufbringen einer Adhäsionsschicht auf die Matrix, zur Fixierung des Polymermaterials im Bereich der Haut, überflüssig machen. Im einfachsten Fall befindet sich die silberhaltige Polyurethanmatrix zwischen einer mit ihr fest verankerten Abdeckschicht, auch als Trägerschicht benannt, und einer
- 20 abziehbaren Trennschicht.

Die abziehbare Trennschicht dient zur Sicherung der Klebeschicht, zur Verbesserung der Transport- und Lagerstabilität und wird vor dem Applizieren auf die Haut entfernt.

- Geeignete Polyurethane als Matrix sind Gegenstand der DE 196 18 825, in der
- 25 hydrophile, selbstklebende Polyurethane offenbart werden, die bestehen aus
- a) 2 bis 6 Hydroxylgruppen aufweisenden Polyetherpolyolen mit OH-Zahlen von 20 bis 112 und einem Ethylenoxid (EO)-Gehalt von ≥ 10 Gew.%,

- b) Antioxidantien,
 - c) in den Polyolen a) löslichen Wismut-(III)-Carboxylaten auf Basis von Carbonsäuren mit 2 bis 18 C-Atomen als Katalysatoren sowie
 - d) Hexamethylen-diisocyanat, mit einem Produkt der Funktionalitäten der Polyurethan-
- 5 bildenden Komponenten a) und d) von mindestens 5,2, wobei die Katalysatormenge c) 0,005 bis 0,25 Gew.%, bezogen auf das Polyol a) beträgt, die Menge an Antioxidantien b) im Bereich von 0,1 bis 1,0 Gew.%, bezogen auf Polyol a) liegt und ein Verhältnis von freien NCO-Gruppen der Komponente d) zu den freien OH-
- 10 Gruppen der Komponente a) (Isocyanatkennzahl) im Bereich von 0,30 bis 0,70 gewählt wird.

Es werden bevorzugt 3 bis 4, ganz besonders bevorzugt 4-Hydroxylgruppen aufweisende Polyetherpolyole eingesetzt mit einer OH-Zahl im Bereich von 20 bis 112, bevorzugt 30 bis 56. Der Ethylenoxidgehalt liegt bei den erfindungsgemäß eingesetzten

15 Polyetherpolyolen bei vorzugsweise ≥ 20 Gew.%.

Die Polyetherpolyole sind als solche an sich bekannt und werden zum Beispiel durch Polymerisation von Epoxiden, wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Tetrahydrofuran, mit sich selbst oder durch Anlagerung dieser Epoxide, vorzugsweise von

20 Ethylenoxid und Propylenoxid - gegebenenfalls im Gemisch untereinander oder separat nacheinander - an Starterkomponenten mit mindestens zwei reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Wasser, Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit oder Succrose, hergestellt. Vertreter der genannten, zu verwendenden höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen sind

25 zum Beispiel in High Polymers, Vol. XVI, „Polyurethanes, Chemistry and Technology“ (Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, Bd 1, 1962, S. 32-42) aufgeführt.

Als Isocyanatkomponente wird monomeres oder trimerisiertes Hexamethylen-diisocyanat oder durch Biuret-, Uretdion-, Allophanatgruppen oder durch Prepolymerisierung mit

30 Polyetherpolyolen oder Mischungen von Polyetherpolyolen auf Basis der bekannten Starterkomponenten mit 2 oder > 2 reaktionsfähigen H-Atomen und Epoxiden, wie Ethylenoxid oder Propylenoxid einer OH-Zahl von ≤ 850 , bevorzugt 100 bis 600, modifiziertes Hexamethylen-diisocyanat eingesetzt. Bevorzugt ist der Einsatz von modifiziertem Hexamethylen-diisocyanat, insbesondere durch Prepolymerisierung mit Polyetherdiolen der

OH-Zahl 200 bis 600 modifiziertes Hexamethylen-diisocyanat. Ganz besonders bevorzugt sind Modifizierungen des Hexamethylen-diisocyanats mit Polyetherdiolen der OH-Zahl 200-600, deren Restgehalt an monomeren Hexamethylen-diisocyanat unter 0,5 Gew.% liegt.

5

Als Katalysatoren kommen für die erfindungsgemäßen Polyurethane in den wasserfreien Polyetherpolyolen a) lösliche Wismut(III)-Carboxylate auf Basis linearer, verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Carbonsäuren mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 18 C-Atomen in Frage. Bevorzugt sind Bi(III)Salze verzweigter gesättigter Carbonsäuren mit tertiären Carboxylgruppen, wie der 2,2-Dimethyl-Octansäure (zum Beispiel Versatic-Säuren, Shell). Gut geeignet sind Zubereitungen dieser Bi(III)Salze in überschüssigen Anteilen dieser Carbonsäuren. Hervorragend bewährt hat sich eine Lösung von 1 mol des Bi(III)Salzes der Versatic 10-Säure (2,2-Dimethyloctansäure) in einem Überschuss von 3 mol dieser Säure mit einem Bi-Gehalt von ca. 17%.

10

15

Es werden die Katalysatoren bevorzugt in Mengen von 0,03 bis 0,1 Gew.%, bezogen auf das Polyol a), eingesetzt.

20

Als Antioxidantien kommen für die erfindungsgemäßen Polyurethane insbesondere sterisch gehinderte phenolische Stabilisatoren, wie BHT (2,6-Di-tert.butyl-4-methylphenol), Vulkanox BKF (2,2-Methylen-bis-(6-tert.-butyl-4-methylphenol) (Bayer AG), Irganox 1010 (Pentaerythrit-tetrakis-[3-(3,5-ditert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat]), Irganox 1076 (Octadecyl-3-(3,5-ditert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat) (Ciba-Geigy) oder Tocopherol (Vitamin E) in Betracht. Bevorzugt werden solche vom Typ des α -Tocopherol eingesetzt. Die Antioxidantien werden bevorzugt in Mengen von 0,15 bis 0,5 Gew.%, bezogen auf das Polyol a), eingesetzt.

25

30

Die Isocyanatkennzahl (Verhältnis der bei der Reaktion eingesetzten freien NCO-Gruppen zu den freien OH-Gruppen) der erfindungsgemäßen Polyurethangelmassen liegt je nach der Funktionalität der eingesetzten Isocyanat- und Polyolkomponenten im Bereich von 0,30 bis 0,70, bevorzugt im Bereich von 0,45 bis 0,60. Die für eine Gelbildung erforderliche Isocyanatkennzahl kann sehr einfach nach der folgenden Formel abgeschätzt werden:

$$f_{(\text{Polyol})} \cdot (f_{(\text{Isocyanat})} - 1) \cdot \text{Kennzahl} \approx 2$$

$$Kennzahl \approx \frac{2}{f_{(Polyol)} \cdot (f_{(Isocyanat)} - 1)}$$

f: Funktionalität der Isocyanat- oder Polyolkomponente

5

Je nach angestrebter Klebrigkeit oder Elastizität des Gels kann die tatsächlich zu verwendende Isocyanatkennzahl um bis zu $\pm 20\%$ von dem berechneten Wert abweichen.

Die erfindungsgemäßen Polyurethangelmassen werden hergestellt nach üblichen Verfahren, wie sie beispielsweise beschrieben sind in Becker/Braun, Kunststoff- Handbuch, Bd. 7, Polyurethane, S. 121 ff, Carl-Hauser, 1983.

10

Weiter vorzugsweise kommen Polyurethangele zum Einsatz, wie sie in der EP 0 665 856 B1 offenbart sind.

Die hydrophilen Polyurethane sind demnach erhältlich aus

15

1. einem Polyurethangel, welches

(A) 25-62 Gew.%, vorzugsweise 30-60 Gew.%, besonders bevorzugt 40-57 Gew.%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B), eines kovalent vernetzten Polyurethans als hochmolekulare Matrix und

20

(B) 75-38 Gew.%, vorzugsweise 70-40 Gew.%, besonders bevorzugt 60-43 Gew.%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B) einer oder mehrerer in der Matrix durch Nebenvalenzkräfte fest gebundenen Polyhydroxylverbindungen mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 1000 und 12000, vorzugsweise zwischen 1500 und 8000, besonders bevorzugt zwischen 2000 und 6000, und einer mittleren OH-Zahl zwischen 20 und 112, vorzugsweise zwischen 25 und 84, besonders bevorzugt zwischen 28 und 56, als flüssigem Dispersionsmittel, wobei das Dispersionsmittel im wesentlichen frei ist an Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800, vorzugsweise unter 1000, besonders bevorzugt unter 1500, sowie gegebenenfalls

25

(C) 0 bis 100 Gew.%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B), an Füll- und/oder Zusatzstoffen enthält,

30

und welches erhältlich ist durch Umsetzung einer Mischung von

a) einem oder mehreren Polyisocyanaten,

b) einer oder mehreren Polyhydroxylverbindungen mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 1000 und 12000, und einer mittleren OH-Zahl zwischen 20 und 112,

5 c) gegebenenfalls Katalysatoren oder Beschleunigern für die Reaktion zwischen Isocyanat- und Hydroxylgruppen sowie gegebenenfalls

d) aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Füll- und Zusatzstoffen, wobei diese Mischung im wesentlichen frei ist von Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800, die mittlere Funktionalität der Polyisocyanate (F_I) zwischen 2 und 4 liegt, die mittlere Funktionalität der Polyhydroxylverbindung (F_p) zwischen 3 und 6 beträgt und die Isocyanatkennzahl (K) der Formel

$$K = \frac{300 \pm X}{(F_I \cdot F_p) - 1} + 7$$

15 gehorcht, in welcher $X \leq 120$, vorzugsweise $X \leq 100$, besonders bevorzugt $X \leq 90$ ist und die Kennzahl K bei Werten zwischen 15 und 70 liegt, wobei die angegebenen Mittelwerte von Molekulargewicht und OH-Zahl als Zahlenmittel zu verstehen sind,

2. einem Wasser absorbierenden Material und/oder

3. einem nichtwässrigen Schäumungsmittel.

20 Bei der Herstellung von bevorzugt selbstklebenden Polyurethanen ist zu berücksichtigen, dass bei der Auswahl der gelbbildenden Komponenten die oben definierten Bedingungen eingehalten werden, da sonst anstelle von selbsthaftenden Gelen klebfreie, elastische Gele erhalten werden.

25 Bevorzugte Polyhydroxylverbindungen sind Polyetherpolyole, wie sie in den oben genannten Offenlegungsschriften ausführlich genannt sind.

30 Als Polyisocyanatkomponenten sind sowohl (cyclo)aliphatische als auch aromatische Isocyanate geeignet. Bevorzugte (cyclo)aliphatische Polyisocyanate sind 1,6-Hexamethylen-diisocyanat sowie dessen Biurete und Trimerisate bzw. hydrierte Diphenylmethandiisocyanat ("MDI")-Typen. Bevorzugte aromatischen Polyisocyanate sind solche, die durch Destillation erhalten werden, wie MDI-Gemische aus 4,4'- und 2,4'-Isomeren oder 4,4'-MDI, sowie Toluylendiisocyanat ("TDI")-Typen.

Die Diisocyanate können insbesondere zum Beispiel aus der Gruppe der unmodifizierten aromatischen oder aliphatischen Diisocyanate oder aber aus durch Prepolymerisierung mit Aminen, Polyolen oder Polyetherpolyolen gebildeten modifizierten Produkten gewählt werden.

Als Vorteile der erfindungsgemäßen Polyurethane im Vergleich zu anderen Polymeren, die für die Herstellung von Verbandsmaterialien verwendet werden, lassen sich folgende Punkte nennen:

- 10 • Polyurethan kann flexibel als selbstklebende oder nichtklebende Matrix bereit gestellt werden.
- als selbstklebendes System kann auf einen Zusatz weiterer Klebstoffe, die unter Umständen Nebenwirkungen wie Mazeration, Entzündungen der dermalen Bereiche, Reduktion der Hautatmung u.a. hervorrufen, verzichtet werden.
- 15 • Polyurethane erweisen sich gegenüber anderen Klebematerialien, wie Polyacrylate, Kautschuk etc., als äußerst vorteilhaft, da sie kein Allergiepotential beinhalten.
- Polyurethan weist eine sehr gute Wasserdampfdurchlässigkeit auf. Hierdurch ist gewährleistet, dass bei einer Applikation über einen längeren Zeitraum keine Mazeration durch die Wasserabgabe der Haut erfolgt.
- 20 • Die Sauerstoffdurchlässigkeit des Polyurethan sorgt für eine gute Versorgung der abgedeckten Hautstelle mit Sauerstoff, wodurch einer Schädigung des Gewebes entgegengewirkt wird.
- Polyurethan ist allergieneutral, so dass nach der Applikation mit keiner allergischen Reaktionen des Organismus zu rechnen ist.
- 25 • Polyurethan zeigt zudem gegenüber anderen Materialien wie z.B. Hydrocolloiden oder Hydrogelen keine Neigung bei längerem Kontakt mit Flüssigkeiten wie Wundexudat zu desintegrieren. Ein aus Polyurethan hergestellter Wundverband hinterläßt demnach, bei längerem Kontakt mit Wundflüssigkeit, keine die weitere Wundheilung störenden Rückstände in der Wunde.
- 30 • Selbstklebend ausgerüstetes Polyurethan entklebt bei Kontakt mit Flüssigkeit, so dass ein Verkleben mit frisch gebildetem Gewebe vermieden wird und zudem eine schmerzfreie Ablösung der Wundabdeckung gewährleistet ist.
- Erfindungsgemäße Polyurethanwundaufgaben erzeugen ein feuchtes Wundmilieu, was zu einer schnelleren Wundheilung führt.

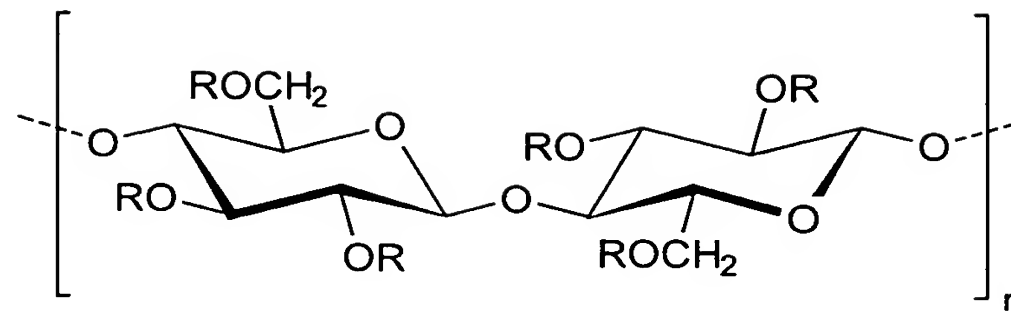
Neben den bevorzugten Polyurethanmatrizes lassen sich auch Polymermaterialien auf anderer Grundlage, wie zum Beispiel Hydrokolloide, verwenden.

Die Gruppe der kosmetisch und pharmazeutisch relevanten Hydrokolloide lässt sich wie folgt einteilen in:

- organische, natürliche Verbindungen, wie beispielsweise Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine, Casein,
- organische, abgewandelte Naturstoffe, wie zum Beispiel Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose und mikrokristalline Cellulose dergleichen,
- organische, vollsynthetische Verbindungen, wie zum Beispiel Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide, Polyurethane
- anorganische Verbindungen, wie zum Beispiel Polykieselsäuren, Tonmineralien wie Montmorillonite, Zeolithe, Kieselsäuren.

Mikrokristalline Cellulose ist ein vorteilhaftes Hydrokolloid im Sinne der erfindungsgemäßen Matrices. Sie ist beispielsweise von der "FMC Corporation Food and Pharmaceutical Products" unter der Handelsbezeichnung Avicel® erhältlich. Ein besonders vorteilhaftes Produkt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist der Typ Avicel® RC-591, bei dem es sich um modifizierte mikrokristalline Cellulose handelt, die sich zu 89% aus mikrokristalliner Cellulose und zu 11% aus Natrium Carboxymethyl Cellulose zusammensetzt. Weitere Handelsprodukte dieser Rohstoffklasse sind Avicel® RC/ CL, Avicel® CE-15, Avicel® 500.

Weitere vorteilhafte Hydrokolloide sind beispielsweise Methylcellulosen, als welche die Methylether der Cellulose bezeichnet werden. Sie zeichnen sich durch die folgende Strukturformel aus



in der R ein Wasserstoff oder eine Methylgruppe darstellen kann.

Insbesondere vorteilhaft im Sinne der erfindungsgemäßen Matrices sind die im
 5 allgemeinen ebenfalls als Methylcellulosen bezeichneten Cellulosemischether, die neben
 einem dominierenden Gehalt an Methyl- zusätzlich 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-
 oder 2-Hydroxybutyl-Gruppen enthalten. Besonders bevorzugt sind (Hydroxy-
 propyl)methylcellulosen, beispielsweise die unter der Handelsbezeichnung Methocel®
 E4M bei der Dow Chemical Comp. erhältlichen.

10

Erfindungsgemäß ferner vorteilhaft ist Natriumcarboxymethylcellulose, das Natrium-Salz
 des Glykolsäureethers der Cellulose, für welches R in der Strukturformel ein Wasserstoff
 und/oder CH_2COONa darstellen kann. Besonders bevorzugt sind die unter der
 Handelsbezeichnung Natrosol Plus 330 CS bei Aqualon erhältliche, auch als Cellulose
 15 Gum bezeichnete Natriumcarboxymethylcellulose.

15

Bevorzugt im Sinne der erfindungsgemäßen Matrices ist ferner Xanthan (CAS-Nr.
 11138-66-2), auch Xanthan Gummi genannt, welches ein anionisches
 Heteropolysaccharid ist, das in der Regel durch Fermentation aus Maiszucker gebildet
 und als Kaliumsalz isoliert wird. Es wird von *Xanthomonas campestris* und einigen
 20 anderen Species unter aeroben Bedingungen mit einem Molekulargewicht von 2×10^6 bis
 24×10^6 produziert. Xanthan wird aus einer Kette mit β -1,4-gebundener Glucose
 (Cellulose) mit Seitenketten gebildet. Die Struktur der Untergruppen besteht aus
 Glucose, Mannose, Glucuronsäure, Acetat und Pyruvat. Xanthan ist die Bezeichnung für
 25 das erste mikrobielle anionische Heteropolysaccharid. Es wird von *Xanthomonas*
campestris und einigen anderen Species unter aeroben Bedingungen mit einem Mole-
 kulargewicht von $2\text{--}15 \cdot 10^6$ produziert. Xanthan wird aus einer Kette mit β -1,4-
 gebundener Glucose (Cellulose) mit Seitenketten gebildet. Die Struktur der
 Untergruppen besteht aus Glucose, Mannose, Glucuronsäure, Acetat und Pyruvat. Die
 30 Anzahl der Pyruvat-Einheiten bestimmt die Viskosität des Xanthans. Xanthan wird in

25

30

zweitägigen Batch-Kulturen mit einer Ausbeute von 70–90 %, bezogen auf eingesetztes Kohlenhydrat, produziert. Dabei werden Ausbeuten von 25–30 g/l erreicht. Die Aufarbeitung erfolgt nach Abtöten der Kultur durch Fällung mit zum Beispiel 2-Propanol. Xanthan wird anschließend getrocknet und gemahlen.

5

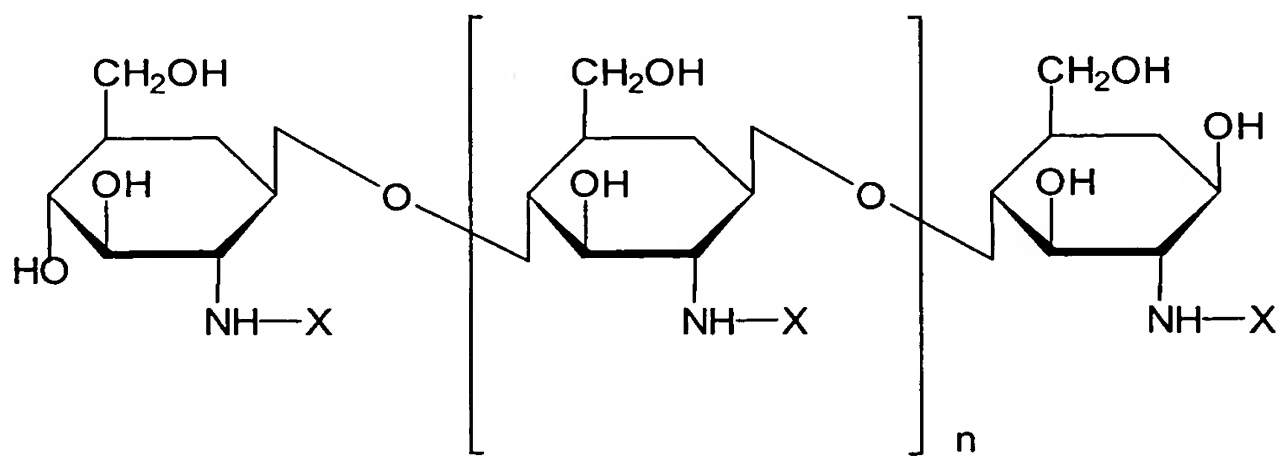
Vorteilhafter Gelbildner im Sinne der erfindungsgemäßen Matrices ist ferner Carrageen, ein gelbildender und ähnlich wie Agar aufgebauter Extrakt aus nordatlantischen, zu den Florideen zählenden Rotalgen (*Chondrus crispus* und *Gigartina stellata*).

- 10 Häufig wird die Bezeichnung Carrageen für das getrocknete Algenprodukt und Carrageenan für den Extrakt aus diesem verwendet. Das aus dem Heißwasserextrakt der Algen ausgefällte Carrageen ist ein farbloses bis sandfarbenes Pulver mit einem Molekulargewichtsbereich von 100 000–800 000 und einem Sulfat-Gehalt von ca. 25 %.
- 15 Carrageen, das in warmem Wasser sehr leicht löslich ist; beim Abkühlen bildet sich ein thixotropes Gel, selbst wenn der Wassergehalt 95–98 % beträgt. Die Festigkeit des Gels wird durch die Doppelhelix-Struktur des Carrageens bewirkt. Beim Carrageenan unterscheidet man drei Hauptbestandteile: Die gelbildende κ -Fraktion besteht aus D-Galactose-4-sulfat und 3,6-Anhydro- α -D-galactose, die abwechselnd in 1,3- und 1,4-Stellung glykosidisch verbunden sind (Agar enthält demgegenüber 3,6-Anhydro- α -L-galactose).
- 20 galactose). Die nicht gelierende λ -Fraktion ist aus 1,3-glykosidisch verknüpften D-Galactose-2-sulfat und 1,4-verbundenen D-Galactose-2,6-disulfat-Resten zusammengesetzt u. in kaltem Wasser leicht löslich. Das aus D-Galactose-4-sulfat in 1,3-Bindung und 3,6-Anhydro- α -D-galactose-2-sulfat in 1,4-Bindung aufgebaute ι -Carrageenan ist sowohl wasserlöslich als auch gelbildend. Weitere Carrageen-Typen werden ebenfalls mit griechischen Buchstaben bezeichnet: α , β , γ , μ , ν , ξ , π , ω , χ . Auch die Art vorhandener Kationen (K^+ , NH_4^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) beeinflusst die Löslichkeit der Carrageene.
- 25

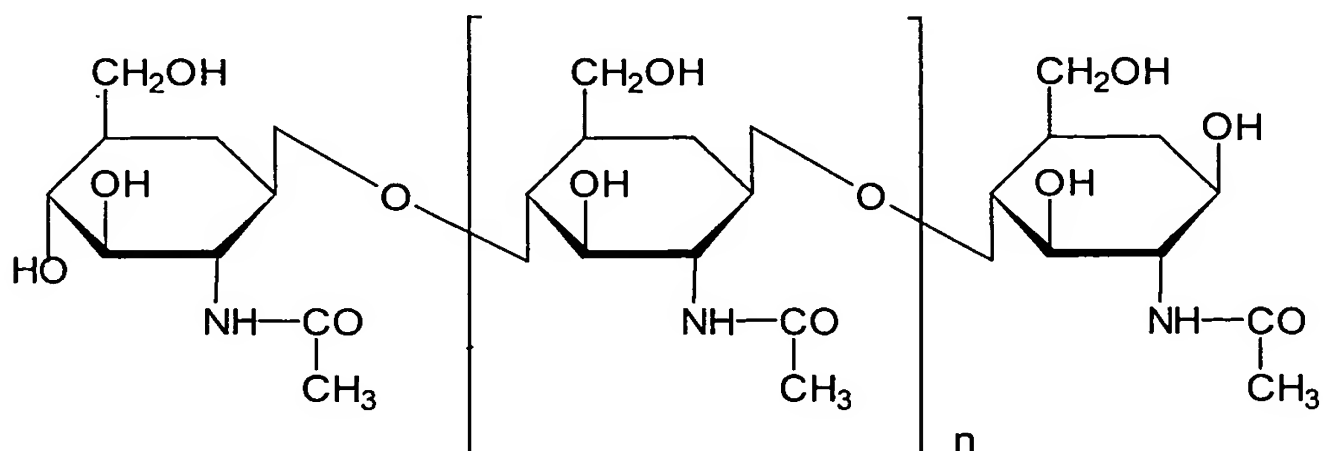
- Die Verwendung von Chitosan in kosmetischen Zubereitungen ist per se bekannt. Chitosan stellt ein partiell deacyliertes Chitin dar. Dieses Biopolymer hat u.a. filmbildende Eigenschaften und zeichnet sich durch ein seidiges Hautgefühl aus. Von Nachteil ist jedoch seine starke Klebrigkeit auf der Haut, die insbesondere - vorübergehend - während der Anwendung auftritt. Entsprechende Zubereitungen können dann im Einzelfalle nicht vermarktungsfähig sein, da sie vom Verbraucher nicht akzeptiert beziehungsweise negativ beurteilt werden. Chitosan wird bekanntermaßen
- 30

beispielsweise in der Haarpflege eingesetzt. Es eignet sich, besser als das ihm zugrundeliegende Chitin, als Verdicker oder Stabilisator und verbessert die Adhäsion und Wasserresistenz von polymeren Filmen. Stellvertretend für eine Vielzahl von Fundstellen des Standes der Technik: H.P.Fiedler, „Lexikon der Hilfsstoffe für Pharmazie, Kosmetik und angrenzende Gebiete“, dritte Auflage 1989, Editio Cantor, Aulendorf, S. 293, Stichwort „Chitosan“.

Chitosan ist gekennzeichnet durch folgende Strukturformel:



dabei nimmt n Werte bis zu ca. 10.000 an, X stellt entweder den Acetylrest oder Wasserstoff dar. Chitosan entsteht durch Deacetylierung und teilweise Depolymerisation (Hydrolyse) von Chitin, welches durch die Strukturformel



gekennzeichnet ist. Chitin ist wesentlicher Bestandteil des Ektoskeletts [□□□□□□ = grch.: der Panzerrock] der Gliederfüßer (zum Beispiel Insekten, Krebse, Spinnen) und wird auch in Stützgeweben anderer Organismen (zum Beispiel Weichtiere, Algen, Pilze) gefunden.

Im Bereich von etwa pH <6 ist Chitosan positiv geladen und dort auch in wässrigen Systemen löslich. Es ist nicht kompatibel mit anionischen Rohstoffen. Daher bietet sich zur Herstellung chitosanhaltiger Öl-in-Wasser-Emulsionen der Einsatz nichtionischer Emulgatoren an. Diese sind an sich bekannt, beispielsweise aus der EP 0 776 657 A1.

5

Erfindungsgemäß bevorzugt sind Chitosane mit einem Deacetylierungsgrad > 25 %, insbesondere > 55 bis 99 % [bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$]).

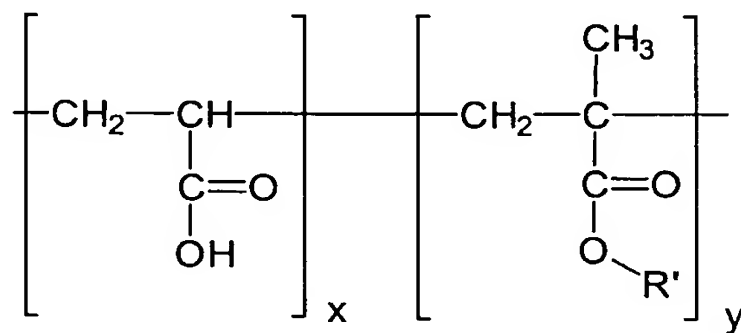
10

Es ist von Vorteil, Chitosane mit Molekulargewichten zwischen 10.000 und 1.000.000 zu wählen, insbesondere solches mit Molekulargewichten zwischen 100.000 und 1.000.000. [bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie].

15

Polyacrylate sind ebenfalls vorteilhaft im Sinne der erfindungsgemäßen Matrices. Erfindungsgemäß vorteilhafte Polyacrylate sind Acrylat-Alkylacrylat-Copolymere, insbesondere solche, die aus der Gruppe der sogenannten Carbomere oder Carbopole (Carbopol® ist eine eingetragene Marke der B. F. Goodrich Company) gewählt werden. Insbesondere zeichnen sich das oder die erfindungsgemäß vorteilhaften Acrylat-Alkylacrylat-Copolymere durch die folgende Struktur aus:

20



Darin stellen R' einen langkettigen Alkylrest und x und y Zahlen dar, welche den jeweiligen stöchiometrischen Anteil der jeweiligen Comonomere symbolisieren.

25

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Acrylat-Copolymere und/oder Acrylat-Alkylacrylat-Copolymere, welche unter den Handelsbezeichnungen Carbopol® 1382, Carbopol® 981 und Carbopol® 5984 von der B. F. Goodrich Company erhältlich sind, bevorzugt Polyacrylate aus der Gruppe der Carbopole der Typen 980, 981, 1382, 2984, 5984 sowie besonders bevorzugt Carbomer 2001

30

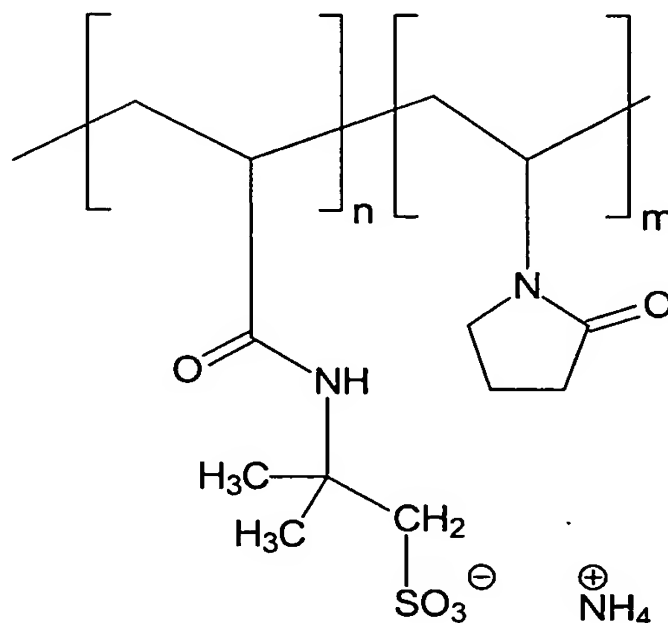
Ferner vorteilhaft sind Copolymere aus C_{10-30} -Alkylacrylaten und einem oder mehreren Monomeren der Acrylsäure, der Methacrylsäure oder deren Ester, die kreuzvernetzt sind mit einem Allylether der Saccharose oder einem Allylether des Pentaerythrit.

- 5 Vorteilhaft sind Verbindungen, die die INCI-Bezeichnung „Acrylates/ C_{10-30} Alkyl Acrylate Crosspolymer“ tragen. Insbesondere vorteilhaft sind die unter den Handelsbezeichnungen Pemulen TR1 und Pemulen TR2 bei der B. F. Goodrich Company erhältlichen.

- 10 Vorteilhaft sind Verbindungen, die die INCI-Bezeichnung Ammoniumacryloyldimethyltaurate/Vinylpyrrolidoncopolymere tragen.

Erfindungsgemäß vorteilhaft weisen das oder die Ammoniumacryloyldimethyltaurate/Vinylpyrrolidoncopolymere die Summenformel $[C_7H_{16}N_2SO_4]_n [C_6H_9NO]_m$ auf, einer statistischen Struktur wie folgt entsprechend

15



- 20 Bevorzugte Spezies im Sinne der vorliegenden Erfindung sind in den Chemical Abstracts unter den Registraturnummern 58374-69-9, 13162-05-5 und 88-12-0 abgelegt und erhältlich unter der Handelsbezeichnung Aristoflex® AVC der Gesellschaft Clariant GmbH.

- 25 Vorteilhaft sind ferner Copolymere/Crosspolymere umfassend Acryloyldimethyl Taurate, wie beispielsweise Simugel® EG oder Simugel® EG von der Gesellschaft Seppic S.A.

Die Polymer-Matrix, insbesondere eine Polyurethan-Matrix, kann partiell oder vollflächig geschäumt und/oder ungeschäumt, ungefüllt oder mit zusätzlichen Füllstoffen, wie beispielsweise Superabsorbern, Titandioxid, Zinkoxid, Weichmachern, Farbstoffen etc. eingesetzt werden.

- 5 Über die Schaumbildung kann ein weiches Matrixsystem geschaffen werden, das für den Anwender ein positives Anfassgefühl bietet und die Herstellung eines anschmiegsameren Verbandes ermöglicht. Zudem bieten geschäumte Wundauflagen eine Polsterwirkung, was bei druckempfindlicher Anwendung wie z.B. bei Brandverletzungen von Vorteil sein kann.
- 10 Vorteilhaft ist aber auch, dass das gesamte Polymermaterial ungeschäumt ist und dennoch hervorragende Anwendungseigenschaften aufweist, da die Schäumungscharakteristik erfindungsgemäß keinen Einfluss auf die Silberfreisetzung hat.
- 15 Die Polymermatrix kann gegebenenfalls aus dem Stand der Technik an sich bekannte Zusatzstoffe enthalten, wie zum Beispiel Füllstoffe und Kurzfasern auf anorganischer oder organischer Basis, Metallpigmente, oberflächenaktive Substanzen oder flüssige Streckmittel wie Substanzen mit einem Siedepunkt von über 150 °C. Als anorganische Füllstoffe seien beispielsweise Schwerspat, Kreide, Gips, Kieserit, Soda, Titandioxid, Ceroxid, Quarzsand, Kaolin, Russ und Mikrohohlkugeln genannt.
- 20

- Insbesondere ein Zusatz von Titandioxid mit einem Anteil von 0,01 bis 2 Gew.% bezogen auf die bevorzugte Polyurethanmatrix verbessert den ästhetische Aspekt des silberhaltigen Verbandmaterials in der Art, dass der Anwender beispielsweise kein unästhetisches Blut durch den Verband sehen kann.
- 25

- An organischen Füllstoffen können zum Beispiel Pulver auf Basis von Polystyrol, Polyvinylchlorid, Harnstoff-Formaldehyd und Polyhydrazodicarbonamid eingesetzt werden. Als Kurzfasern kommen zum Beispiel Glasfasern von 0,1 - 1 mm Länge oder Fasern organischer Herkunft, wie zum Beispiel Polyester- oder Polyamidfasern, in Frage. Metallpulver, wie zum Beispiel Eisen-, Aluminium-, oder Kupferpulver, können ebenfalls bei der Gelbildung mitverwendet werden. Um der Matrix eine gewünschte Färbung zu verleihen, können die bei der Einfärbung von beispielsweise Polyurethanen an sich bekannten Farbstoffe oder Farbpigmente auf organischer oder anorganischer Basis verwendet
- 30

werden, wie zum Beispiel Eisenoxid- oder Chromoxidpigmente, Pigmente auf Phthalocyanin- oder Monoazo-Basis. Als oberflächenaktive Substanzen seien zum Beispiel Cellulosepulver, Aktivkohle und Kieselsäurepräparate genannt.

Ein Zusatz dieser Farbstoffe ist erfindungsgemäß nicht zwingend erforderlich, da eine Verfärbung der die silberhaltigen Gläser enthaltenden Matrices nicht beobachtet wird. Die Verfärbung mit zusätzlichen Stoffen dient der individuellen Gestaltung des fertigen Polymermaterials um es beispielsweise für Kinder attraktiver zu gestalten sowie der jeweiligen Anpassung an die Umgebungsparameter, wie beispielsweise der Hautfarbe.

- 10 Zur Modifizierung der Hafteigenschaften der Polymermatrix können gegebenenfalls Zusätze von polymeren Vinylverbindungen, Polyacrylaten und sonstigen in der Klebstoff-Technik üblichen Copolymeren bzw. auch Klebemittel auf Naturstoffbasis bis zu einem Gehalt von 10 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Polymermasse, zugegeben werden, ohne die vorteilhaften Eigenschaften der Polymermatrix, insbesondere der Polyurethane, zu verwässern.

In die Polymermatrix, die vorteilhaft aus Polyurethan besteht und selbstklebend ausgerüstet ist, wird erfindungsgemäß ein silberhaltiges Glas der Zusammensetzung

- 20 40 – 75 mol% P_2O_5 ,
35 – 55 mol% CaO und/oder MgO,
0 – 5 mol% Na_2O und/oder K_2O ,
1 - 20 mol% SiO_2 und/oder Al_2O_3 and
0,1 – 8 mol% Ag_2O .

eingebaut. Insbesondere besitzt das Glas die Zusammensetzung

25		Gew. %
	P_2O_5	73.35
	MgO	18.33
	Al_2O_3	6.32
	Ag_2O	2.00

30

Übliche Glaszusätze, wie beispielsweise andere Metalloxide, die ggf. die Farbe ändern, oder Soda und Pottasche, um den Schmelzpunkt zu erniedrigen, können ggf. zusätzlich enthalten sein.

Das einzusetzende Glas ist vorteilhaft farblos.

Besonders vorteilhaft haben sich Silbergläser der oben angegebenen Zusammensetzung herausgestellt, die eine volumenbezogene Partikelgröße zwischen 0,1 μm und 10 μm und einen Restfeuchtegehalt unter 5% besitzen.

- 5 Erhältlich sind die speziell gefertigten antimikrobiellen Gläser beispielsweise von der Ishizuka Glass Co. Ltd., Japan.

Überraschend wurde gefunden, dass sich die erfindungsgemäßen silberhaltigen Gläser in die Polymermatrix und insbesondere in eine Polyurethanmatrix durch Zumischen der
10 Gläser zu den Polymerrohstoffen ohne Störung der Reaktion einarbeiten lassen und ihre antimikrobielle Wirkung trotz Einbindung in das Polymer entfalten können. Überraschend und nicht vorhersehbar ist weiterhin, dass die Gläser zu keinerlei Eigenschaftsverschlechterung der Polymermatrix beitragen.

- 15 Ebenso erstaunlich ist, dass selbst eine Menge von nur 0,05 - 1 Gew.% des Silberglases in der Polymermatrix eine antimikrobielle Wirksamkeit zeigt. Des weiteren ist die Wirksamkeit über einen längeren Zeitraum konstant hoch, so dass die Wundauflage über einen längeren Zeitraum auf der Haut getragen werden kann ohne Einbussen hinsichtlich der Wirksamkeit hinzunehmen. Die hautfreundliche Polyurethanmatrix wirkt
20 dabei synergistisch, so dass auch durch die Polymermatrix keinerlei Nachteile durch eine lange Tragedauer festzustellen sind.

- Der herausragendste, nicht vorhersehbare Vorteil ist jedoch, dass die erfindungsgemäße Kombination eines Polymermaterials, das als Wundauflage geeignet ist, mit dem
25 antimikrobiellen Glas zu einer dauerhaften Verfärbungsstabilität der Wundauflage führt. Das erfindungsgemäße Polymermaterial weist dabei auch eine Verfärbungsstabilität gegenüber Strahlung, Wärme oder sonstigen Einflüssen auf.

- Das erfindungsgemäße silberhaltige Polymermaterial weist, je nach Menge an
30 Silberglas, eine Silberfreisetzung von bis zu 50 mg Ag/kg Polymer auf. Bevorzugt ist eine Freisetzungsrate an Silberionen von 5 bis 30 mg/kg, wobei die Freisetzungsrate über die Menge an Silberglas aber auch durch weitere geeignete Zusätze in die Polymermatrix gesteuert werden kann. Die antimikrobielle Wirksamkeit der erfindungsgemäßen

Wundauflage ist auch mit geringeren Freisetzungsraten gemäß JIS (Japanischer Industriestandard) 2801:2000 an

- Escherichia coli IFO 3972
- Staphylococcus aureus IFO 12732

5 nachgewiesen worden.

Die Freisetzung an antimikrobiell wirksamen Silberionen aus den erfindungsgemäßen Polymermaterialien wird über einen Zeitraum von 2 bis 240 h, insbesondere von 10 bis 96 h, beobachtet, so dass eine langfristige Behandlung der Wunde mit einer Wundauflage gewährleistet ist. Dieser Vorteil vermeidet den ansonsten häufig erforderlichen Wechsel der Wundauflage.

Die Polymer-Matrix kann vorteilhafterweise transparent eingestellt werden. Als transparent, wasserdampfdurchlässig und klebend erfüllt insbesondere eine Polyurethanmatrix damit ästhetische und anwendungsfreundliche Aspekte. Dies stellt einen signifikanten vorteilhaften Unterschied zu den Polyacrylat und Silikongel basierenden Pflastersystemen dar. Die Transparenz erhöht zudem die Akzeptanz beim Anwender, da das Pflaster üblicherweise über einen längeren Zeitraum auf der Haut getragen werden kann.

20

Zur Speicherung von Flüssigkeit kann vorzugsweise ein Superabsorber-Polymer als Pulver in die Polymermatrix eingearbeitet werden. Hierdurch wird gewährleistet, dass im Bereich der Haut freigesetzte Flüssigkeit gebunden wird, wodurch einer Mazeration und einem vorzeitigen Ablösen des Verbandes entgegen gewirkt wird. Zusätzlich ist durch die erhöhte Aufnahme von Wundsekret und der damit verbundenen verstärkte Absorption von pathogenen Keimen ein erheblicher Produktvorteil bei offenen Wunden gegeben.

25

Bevorzugte Wasser absorbierende Materialien sind als Superabsorber bekannte Wasser absorbierende Salze von Polyacrylaten und deren Copolymeren, insbesondere die Natrium- oder Kaliumsalze. Sie können unvernetzt oder vernetzt sein und sind auch als Handelsprodukte erhältlich. Insbesondere sind solche Produkte geeignet, wie sie in der DE 37 13 601 A1 offenbart werden und auch Superabsorber der neuen Generation mit

30

nur noch geringen Anteilen an austrockenbarem Wasser und hohem Quellvermögen unter Druck.

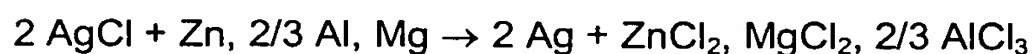
Bevorzugte Produkte sind schwach vernetzte Polymerisate auf der Basis Acrylsäure/Natriumacrylat. Solche Natrium-polyacrylate sind als Favor 22-SK (Stockhausen & Co. KG., Deutschland) erhältlich. Weitere Absorber, zum Beispiel Carboxymethylcellulose und Karaya, sind ebenfalls geeignet.

Es ist daher von Vorteil in das Polymer Superabsorber oder superabsorbierendes Polymer in einer Menge von 0,01 bis 40 Gew.%, insbesondere von 0,5 bis 30 Gew.%, insbesondere 20 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmasse der Polymer-Matrix, einzuarbeiten.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform sieht vor, dass bei der Herstellung der Polymermatrix und Einbinden des Silberglases auch elementares Aluminium, Zink und/oder Magnesium und/oder deren basische Verbindungen, wie Zinkhydroxid oder Magnesiumchlorid, wasserfrei zugemischt wird.

Dies ermöglicht einerseits hohe Mengen an Silberglaszusatz oder den zusätzlichen Zusatz an antimikrobiellen Silberverbindungen, wie beispielsweise Silberzeolithe, wie er aus dem Stand der Technik bekannt ist. Durch den Zusatz an Aluminium, Zink oder Magnesium bzw. deren basischen Verbindungen wird die zu vermeidende Schwarzfärbung der üblichen Silberverbindungen zusätzlich vermieden.

Durch den Zutritt von Feuchtigkeit über die Wunde oder die Umgebung erfolgt eine Umwandlung des Silbers zu Silberchlorid oder Silberoxid, das wie erwähnt zu unästhetischen Aussehen und Wirksamkeitsverlust bekannter silberhaltiger Verbände führen kann. Der Zusatz an Aluminium, Zink oder Magnesium ermöglicht entsprechend den elektrochemischen Potentialen der Reaktionssysteme



eine Rückbildung des antimikrobiell wirksamen Silbers.

Erfindungsgemäß können die Stoffe Al, Zn, Mg und/oder deren basischen Verbindungen in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmasse des Materials, eingesetzt werden.

Es hat sich gezeigt, dass somit zusätzlich zu den verfärbungsstabilen Silbergläsern auch nichtverfärbungstable Silberverbindungen in das Polymermaterial eingebaut werden können ohne dass die gewünschte Wirksamkeit und vor allem ästhetische Einbussen hinzunehmen wären.

5

Die Dicke der Wundauflage kann zwischen etwa 100 bis 2000 μm , vorzugsweise 400 bis 1500 μm , insbesondere zwischen 600 bis 1200 μm liegen.

10 Ist die erfindungsgemäße Wundauflage selbstklebend ausgerüstet, kann auf zusätzliche Befestigungsmittelverzichtet werden. Die Wundauflage wird direkt als Verbandsmaterial auf die abzudeckende Wunde gelegt und haftet aufgrund der selbstklebenden Eigenschaften auf der die Wunde umgebenden Haut.

15 Bei größeren Wunden, wenn eine zusätzliche Verklebung erwünscht ist oder wenn die Polymermatrix nicht selbstklebend ausgerüstet ist, kann durch Zusatz einer Randschichtverklebung die Wundauflage auf der Haut verklebt werden.

Das erfindungsgemäße Verbandsmaterial ist dann entsprechend bekannten Wundverbände aufgebaut. Sie bestehen im allgemeinen aus einem Trägermaterial, das auf einer Seite mit einer selbstklebenden Schicht versehen ist. Auf diese selbstklebende
20 Beschichtung ist dann die erfindungsgemäße Wundauflage aufgebracht. Um eine einfache Handhabung zu gewährleisten, wird die selbstklebende Beschichtung darüber hinaus mit einer schützenden Schicht eingedeckt, zum Beispiel einem Siegelpapier.

25 Eine geeignete Klebmasse für die Randschichtverklebung über das zusätzliche Trägermaterial ist in der Schrift DE 27 43 979 C3 dargelegt, weiterhin sind für die Klebebeschichtung bevorzugt handelsübliche druckempfindliche Klebmassen auf Acrylat- oder Kautschukbasis einsetzbar.

30 Besonders bevorzugt werden thermoplastische Heißschmelzklebmassen auf Basis natürlicher und synthetischer Kautschuke und anderer synthetischer Polymere wie Acrylate, Methacrylate, Polyurethane, Polyolefine, Polyvinyl-derivate, Polyester oder Silikone mit entsprechenden Zusatzstoffen wie Klebharzen, Weichmachern, Stabilisatoren und anderen Hilfsstoffen soweit erforderlich. Gegebenenfalls kann eine Nachvernetzung durch UV- oder Elektronenstrahlen-Bestrahlung angebracht sein.

Insbesondere Heißschmelzklebmassen auf Basis von Blockcopolymeren zeichnen sich durch ihre vielfältige Variationsmöglichkeiten aus, denn durch die gezielte Absenkung der Glasübergangstemperatur der Selbstklebmasse infolge der Auswahl der Klebrigmacher, der Weichmacher sowie der Polymermolekülgröße und der Molekularverteilung der Einsatzkomponenten wird die notwendige funktionsgerechte Verklebung mit der Haut auch an kritischen Stellen des menschlichen Bewegungsapparates gewährleistet.

Die hohe Scherfestigkeit der Heißschmelzklebmasse wird durch die hohe Kohäsivität des Polymeren erreicht. Die gute Anfassklebrigkeit ergibt sich durch die eingesetzte Palette an Klebrigmachern und Weichmachern.

Die Klebmasse beinhaltet vorzugsweise mindestens eine aromatische Komponente, welche einen Anteil von weniger als 35 %, bevorzugt 5 bis 30 %, aufweist.

Für besonders starkklebende Systeme basiert die Heißschmelzklebmasse bevorzugt auf Blockcopolymeren, insbesondere A-B-, A-B-A-Blockcopolymeren oder deren Mischungen. Die harte Phase A ist vornehmlich Polystyrol oder dessen Derivate, und die weiche Phase B enthält Ethylen, Propylen, Butylen, Butadien, Isopren oder deren Mischungen, hierbei besonders bevorzugt Ethylen und Butylen oder deren Mischungen. Insbesondere die gezielte Abmischung von Di-Block- und Tri-Blockcopolymeren ist vorteilhaft, wobei ein Anteil an Di-Blockcopolymeren von kleiner 80 Gew.% bevorzugt wird.

In einer vorteilhaften Ausführung weist die Heißschmelzklebmasse die nachfolgend angegebene Zusammensetzung auf:

25	10 Gew.% bis 90 Gew.%	Blockcopolymeren,
	5 Gew.% bis 80 Gew.%	Klebrigmacher wie Öle, Wachse, Harze und/oder deren Mischungen, bevorzugt Mischungen aus Harzen und Ölen,
	weniger als 60 Gew.%	Weichmacher,
30	weniger als 15 Gew.%	Additive,
	weniger als 5 Gew.%	Stabilisatoren.

Die als Klebrigmacher dienenden aliphatischen oder aromatischen Öle, Wachse und Harze sind bevorzugt Kohlenwasserstofföle, -wachse und -harze, wobei sich die Öle, wie

Paraffinkohlenwasserstofföle, oder die Wachse, wie Paraffinkohlenwasserstoffwachse, durch ihre Konsistenz günstig auf die Hautverklebung auswirken. Als Weichmacher finden mittel- oder langkettige Fettsäuren und/oder deren Ester Verwendung. Diese Zusätze dienen dabei der Einstellung der Klebeeigenschaften und der Stabilität.

5 Gegebenenfalls kommen weitere Stabilisatoren und andere Hilfsstoffe zum Einsatz.

Die Trägermaterialien bestehen bevorzugt aus einer luft- und wasserdampfdurchlässigen aber wasserundurchlässigen Polymerschicht mit einer Dicke von ca. 10 bis 100 µm. Die u.U. flexible Trägerfolie besteht vorzugsweise aus Polymeren von Polyurethan, PE, PP, 10 Polyamid, Polyester oder Polyetherester oder bekannten Trägermaterialien wie Gewebe, Vliese, Schäume, Kunststoffe etc.

Die erfindungsgemäße Polymermatrix kann auf dieser Trägerschicht oder -folie aufgebracht sein, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt ist. Dabei wird die Polymermatrix einseitig mit dem Trägermaterial abgedeckt und als Verbundfolie 15 appliziert. Je nach verwendetem Trägermaterial können dadurch die Wasserdampfdurchlässigkeit, die Festigkeit der Wundabdeckung, die Polsterung gegen Druck und andere physikalische Eigenschaften der Wundabdeckung gesteuert werden.

Ein erfindungsgemäß ausgestattetes Verbandsmaterial, mit oder ohne zusätzlicher 20 Randverklebung, wird wie üblich auf die Wunde aufgelegt.

Die Wundaufgabe kommt in Kontakt mit dem Wundexudat und nimmt dieses Exudat auf, wodurch ein Aufquellen der Polymermatrix beobachtet wird. Insbesondere bei der Verwendung von Polyurethanmatrices, insbesondere versetzt mit Superabsorbermaterialien, wird eine vorteilhafte Aufnahme des Wundexudates in der 25 Polymermatrix beobachtet. Es können nachfolgend zwei für die Wundheilung wesentliche Schritte identifiziert werden. Einerseits werden nun Silberionen aus dem fein verteilten Glas im Kontakt mit dem Exudat freigesetzt und andererseits können Keime aus der Wunde in die Polymermatrix aufgenommen werden. Ein erfindungsgemäßer silberglashaltiger Verband wird nach Applikation auf eine exsudierende Wunde durch 30 den Kontakt von Flüssigkeit mit den Silberpartikeln die in der Wundflüssigkeit befindenden Keime abtöten, beziehungsweise eine Kolonisation und unter Umständen eine Infektion der Wunde mit Mikroorganismen unterbinden. Beide Schritte führen allein oder gemeinsam synergistisch zur Verminderung des Keimwachstums und/oder zum Absterben der Keime. Die erfindungsgemäße antimikrobielle Wundaufgabe hat somit

sowohl bakteriostatische als auch bakterizide Eigenschaften, die eine zielgerechte Anwendung antimikrobieller Verbandsmaterialien ermöglicht.

Mit dem Entfernen des silberhaltigen Verbandes ist die antibakterielle Wirkung aufgehoben. Ein Nachwaschen der Wunde zum Entfernen von zuvor temporär
5 applizierten Antiseptika und Antibiotika entfällt.

Die beschriebene Erfindung basiert somit auch auf der beschriebenen antimikrobiellen Wirkung von silberhaltigen Partikeln in Kombination mit einer stark saugenden Wundauflagen, die zusammen einen synergetischen Effekt erreichen. Ferner kann eine
10 Wundauflage, wie etwa die erfindungsgemäße Polyurethan-Wundauflage, über selbstklebende Eigenschaften verfügen, die eine Fixierung auf der intakten Haut am Wundrand des Patienten ermöglichen. Sie betrifft eine neuartige Wundauflage, die zur Behandlung infizierter Wunden oder zum vorbeugenden Schutz vor Wundinfektionen eingesetzt werden können. Dabei bildet der Verband eine Barriere für Mikroorganismen,
15 die das Eindringen von außen verhindert, indem diese beim Kontakt mit der antimikrobiellen Wundauflage abgetötet werden.

Die einzigartige Kombination des hydroaktiven Polyurethan-Polymermaterial mit einer silberhaltigen Glasverbindung ermöglicht eine vorteilhafte Produktanwendung für den
20 Konsumenten sowie eine hohe Produktstabilität. Insbesondere wird die unästhetische und vom Endverbraucher nicht akzeptierte Dunkelfärbung, die insbesondere durch Feuchtigkeit, Licht oder γ -Strahlen ausgelöst wird, wie sie bekannte silberhaltige Materialien aufweisen, signifikant verbessert bzw. sogar ganz vermieden.

Erfindungswesentlich ist dabei, dass sich das antimikrobielle Silberglas ohne Probleme in die Polyurethanmatrix einarbeiten lässt und somit überhaupt erst die Bereitstellung einer antimikrobiellen Wundauflage ermöglicht. Überraschenderweise sind dabei sowohl die Silberglasanteile in dem Polymer, deren Verteilung im Polymer als auch die Anteile an weiteren Zusätze in weiten Bereichen wählbar ohne Einbussen hinsichtlich der
30 geschilderten Vorteile aufzuzeigen.

Weiterhin können zusätzlich hautpflegende oder wundheilende Wirkstoffe in die Polymermatrix eingearbeitet werden, die bei der Applikation auf der Haut die Regeneration der Haut unterstützen. Als Wirkstoffe können Vitamine, wie Vitamin E

oder Vitamin C, ätherische Öle, Flavon und seine Derivate, beziehungsweise Antiphlogistika und/oder Analgetika zugesetzt werden.

Das erfindungsgemäße silberhaltige Polymermaterial kann somit als selbstklebende oder mit einer zusätzlichen Randverklebung ausgerüstete Wundauflage in der Wundbehandlung verwendet werden. Des weiteren ist neben der Verwendung in der Wundheilung auch die Verwendung in der Hautpflege, eine Anwendung als Hautschutz sowie die Verwendung als Vorbeugung gegen Hautschädigungen gegeben.

10



Erfindungsgemäße Polymermaterialien und Wundverbände werden nachfolgend in bevorzugter Ausführung anhand mehrerer Beispiele beschrieben, ohne damit die Erfindung in irgendeiner Weise beschränken zu wollen. Die Anteilsangaben beziehen sich auf die Gesamtmasse an Polymermaterial sofern nichts anderes angegeben ist.

15

Beispiel 1

Es wurde ein silberglashaltiges Polymermaterial mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

20	Polyetherpolyol (Levagel)	:	16,50 g
	Vernetzer (Desmodur)	:	1,70 g
	Vitamin E	:	0,10 g
	Favor T (Superabsorber)	:	2,05 g
	Ionpure	:	0,10 g
25	Katalysator Coscat	:	0,04 g
			<hr/> 20,50 g

wobei das silberhaltige Glas Ionopure der Fa. Ishizuka folgende Zusammensetzung ausweist, bezogen auf die Gesamtmasse Glas:

		Gew. %
30	P ₂ O ₅	73.35
	MgO	18.33
	Al ₂ O ₃	6.32
	Ag ₂ O	2.00

Beispiel 2

Mit dem in Beispiel 1 hergestellten Polymermaterial wurde die Freisetzung von Ag^+ -Ionen in 0,9%ige NaCl-Lösung untersucht.

- 5 Ein flächig ausgestrichenes Muster A (1 g Probe pro 100 ml 0,9%-ige NaCl-Lösung) der o.g. Zusammensetzung mit einem Flächengewicht von ca. 800 g/m² setzte dabei folgende in Tabelle 1 dargestellte Mengen Silberionen frei.

Vergleichbare Muster aus dem Stand der Technik mit Silberzeolithen (B) bzw. Silberzirkoniumphosphaten (C), an denen in Untersuchungen auch aus dem Stand der

- 10 Technik antimikrobielle Wirksamkeit nachgewiesen wurde, setzten folgende Mengen Silberionen frei:

Tabelle 1

Freisetzung von Silber aus Polymermaterial gemäß Beispiel 1 (A) im Vergleich zu
15 Standard Verbandmaterialien (B, C)

Zeit (h) / Silberfreisetzung (mg/kg)	Verbandsmaterial		
	A	B	C
24	23,8	14,4	28,5
72	25,4	25,0	23,4
168	28,3	26,5	29,6

Das Beispiel zeigt, dass eine Freisetzung von Silberionen aus dem erfindungsgemäßen Polymermaterial in der selben Größenordnung beobachtet wird wie aus dem Stand der Technik bekannten antimikrobiellen Verbandsmaterialien mit Silberzeolithen (B) bzw.

- 20 Silberzirkoniumphosphaten (C).

Beispiel 3

Herstellung von erfindungsgemäßen Wundauflagen mit verschiedenen Gehalt an Silberglas.

25

Muster D:

Es wurde eine Wundauflage mit folgender Zusammensetzung hergestellt (0,01 Gew.% Silberglas):

	Polyetherpolyol (Levagel)	:	14,505 g
	Vernetzer (Desmodur)	:	1,391 g
	Vitamin E	:	0,057 g
	Favor T (Superabsorber)	:	4,524 g
5	Ionpure	:	0,002 g
	Coscat 83	:	0,041 g
			<hr/> 20,520 g

Muster E

- 10 Es wurde eine Wundauflage mit folgender Zusammensetzung hergestellt (0,05 Gew.% Silberglas):

	Polyetherpolyol (Levagel)	:	14,41 g
	Vernetzer (Desmodur)	:	1,38 g
15	Vitamin E	:	0,06 g
	Favor T (Superabsorber)	:	4,50 g
	Ionpure	:	0,01 g
	Coscat	:	0,04 g
			<hr/> 20,39 g

20

Muster F

- Es wurde eine Wundauflage mit folgender Zusammensetzung hergestellt (0,075 Gew.% Silberglas):

25	Polyetherpolyol (Levagel)	:	14,41 g
	Vernetzer (Desmodur)	:	1,38 g
	Vitamin E	:	0,06 g
	Favor T (Superabsorber)	:	4,51 g
	Ionpure	:	0,016 g
30	Coscat	:	0,04 g
			<hr/> 20,41 g

Muster G

Es wurde eine Wundauflage mit folgender Zusammensetzung hergestellt (0,1 Gew.% Silberglas):

	Polyetherpolyol (Levagel)	:	79,03 g
5	Vernetzer (Desmodur)	:	7,65 g
	Vitamin E	:	0,30 g
	Favor T (Superabsorber)	:	22,76 g
	Ionpure	:	0,11 g
	Coscat	:	0,36 g
10			<hr/> 110,22 g

Muster H

Es wurde eine Wundauflage mit folgender Zusammensetzung hergestellt (0,25 Gew.% Silberglas):

15	Polyetherpolyol (Levagel)	:	78,68 g
	Vernetzer (Desmodur)	:	7,57 g
	Vitamin E	:	0,30 g
	Favor T (Superabsorber)	:	22,66 g
20	Ionpure	:	0,28 g
	Coscat	:	0,36 g
			<hr/> 109,86 g

Muster I

Es wurde eine Wundauflage mit folgender Zusammensetzung hergestellt (0,52 Gew.% Silberglas):

5	Polyetherpolyol (Levagel)	:	78,95 g
	Vernetzer (Desmodur)	:	7,58 g
	Vitamin E	:	0,31 g
	Favor T (Superabsorber)	:	22,74 g
	Ionpure	:	0,57 g
10	Coscat	:	0,36 g
			<hr/> 110,51 g

Muster J

Es wurde eine Wundauflage mit folgender Zusammensetzung hergestellt (1,02 Gew.% Silberglas):

	Polyetherpolyol (Levagel)	:	79,16 g
	Vernetzer (Desmodur)	:	7,55 g
	Vitamin E	:	0,30 g
20	Favor T (Superabsorber)	:	22,91 g
	Ionpure	:	1,14 g
	Coscat	:	0,36 g
			<hr/> 111,42 g

25 Beispiel 4

Die hergestellten Muster D – J (ca. 800g/m²) des Beispiels 3 wurden bezüglich ihrer Freisetzung von Silberionen nach 24h gemäß folgender Vorschrift untersucht.

Eine 30cm² große Probe wurde bei 32°C in 100ml isotonischer Kochsalzlösung eingelegt. Nach 24h wurden die Proben entnommen und die Lösung über einen 0,45µm

30 Membranfilter filtriert und die Konzentration des Silbers in der Lösung über Graphitrohr-AAS bestimmt.

Die folgende Tabelle und Abbildung 1 zeigen zusammenfassend die Ergebnisse der Silberfreisetzung.

Probenbezeichnung	Gew.% Silberglas	Konzentration Ag
-------------------	------------------	------------------

		[mg Ag/kg Polymermaterial]
D	0,01	1,5
E	0,05	5,2
F	0,075	9,4
G	0,1	13,0
H	0,25	20,0
I	0,52	22,0
J	1,02	20,0

Beispiel 5

Die hergestellten Muster D bis J wurden bzgl. ihrer antimikrobiellen Wirksamkeit gemäß JIS 2801:2000 an

- 5
- Escherichia coli IFO 3972
 - Staphylococcus aureus IFO 12732
- untersucht.

Die Aktivität der Proben wird gemäß der folgenden Gleichung (1) berechnet:

$$10 \quad \text{Antimicrobial activity} = \log_{10} \frac{\text{Number of living bacteria at beginning}}{\text{Number of living bacteria after 24 h}} \quad (1)$$

Von einer antimikrobiellen Aktivität kann demnach ausgegangen werden, wenn die Aktivität >2 ist, d.h. die Anzahl der untersuchten Bakterien um den Faktor 100 reduziert wird.

- 15 Es zeigte sich gemäß Tabelle 2, dass alle untersuchten Muster eine ausreichende antimikrobielle Aktivität besitzen.

Tabelle 2: Antimikrobielle Aktivität

Muster	Ag Freisetzung nach 24h [mg/mg]	Antimikrobielle Aktivität gemäß (1)	
		Escherichia coli	Staphylococcus aureus
D			
G	13	> 3,6	> 3,3
I	22	> 3,6	> 3,3
I steril	20	> 3,6	>3,3

Beispiel 6

Zum Vergleich der Verfärbungsstabilität der erfindungsgemäßen Wundauflagen wurden die Muster D bis J auf ihre Änderung der Farbe durch Zusatz des Silberglases untersucht. Abbildung 2 zeigt die Wundauflagen gemäß des Beispiels 3 als s/w Kopie. Man erkennt keine Änderung gegenüber der undotierten Referenz bis hin zu Muster H. Erst bei einer Konzentration oberhalb von 0,25 Gew.% Silberglas (Muster H) lässt sich eine leichte, nur schwer mit bloßem Auge erkennbare Farbänderung erkennen.

10 Beispiel 7

Um die Stabilität des Silberglases beim Sterilisieren zu prüfen, wurde das Muster J mit 26 kGy γ -sterilisiert. Wie in der Abbildung 3 zu erkennen ist, führt die γ -Sterilisation zu keiner Farbveränderung. Eine γ - Sterilisation des fertigen Pflasters führte zu keinerlei Einbussen hinsichtlich der antimikrobiellen Wirksamkeit gemäß JIS Z 2801:2000 und, was außerordentlich erstaunlich ist, zu keiner Verfärbung des Verbandsmaterialies.

Beispiel 8

Um die Alterungsstabilität der erfindungsgemäßen Wundverbände zu prüfen, wurden Muster G sechs Monate bei 50°C einer beschleunigten Alterung unterzogen und hinsichtlich der Farbstabilität begutachtet. Auch hierbei wurden keinerlei Farbveränderungen festgestellt, was selbst durch die abgebildeten s/w Kopien der Abbildung 4 noch deutlich erkennbar wird.

Zeichnungen

Abbildung 1

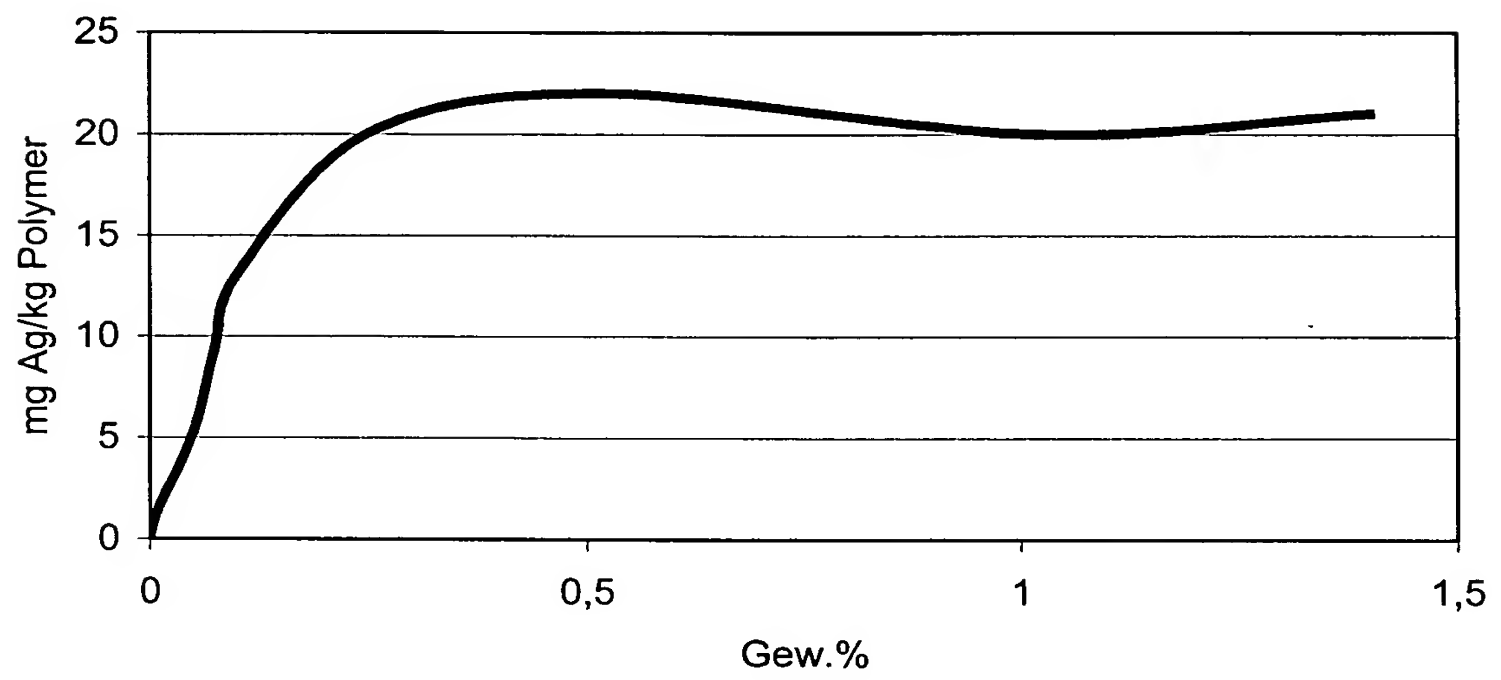


Abbildung 2

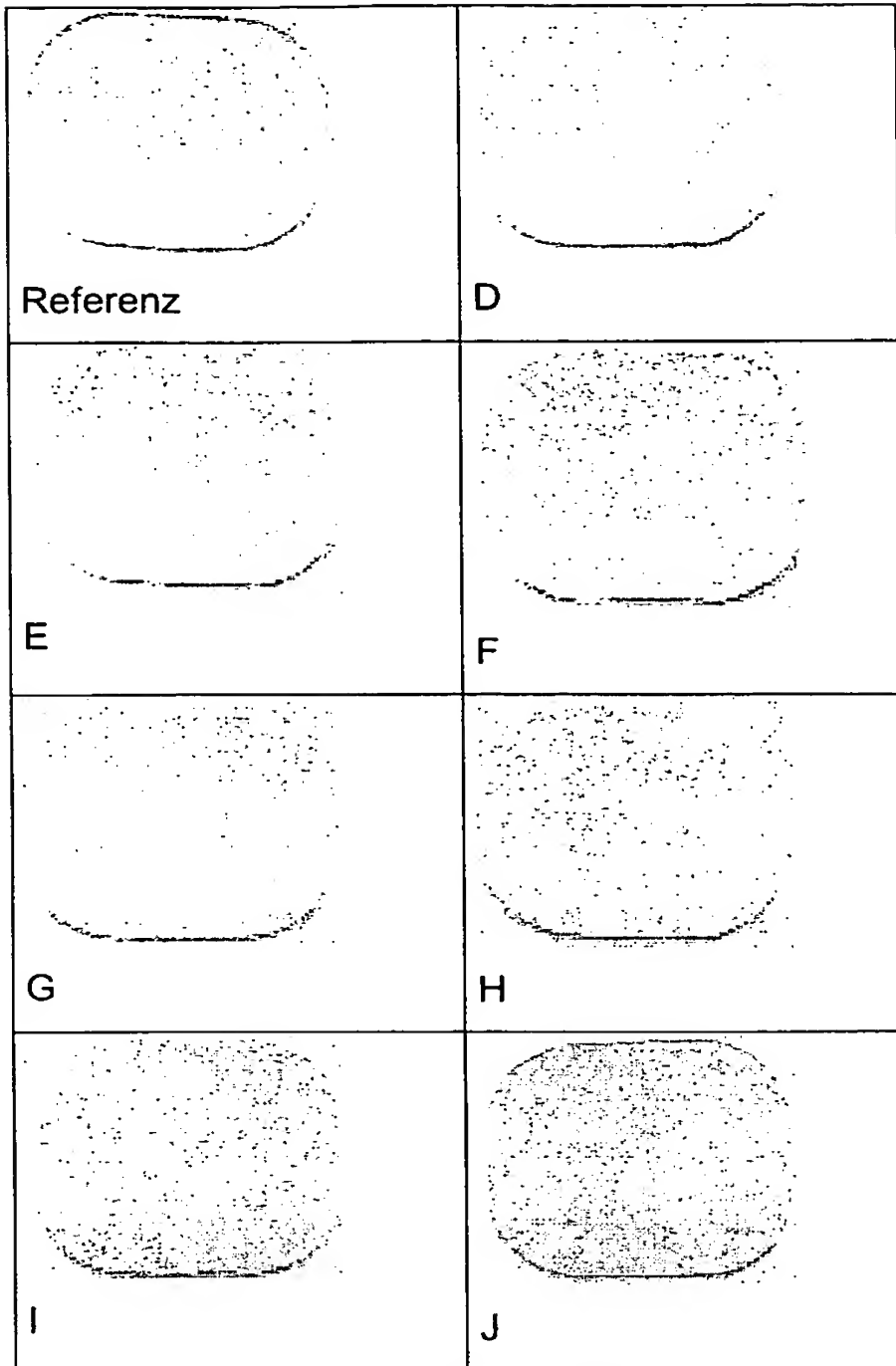


Abbildung 3

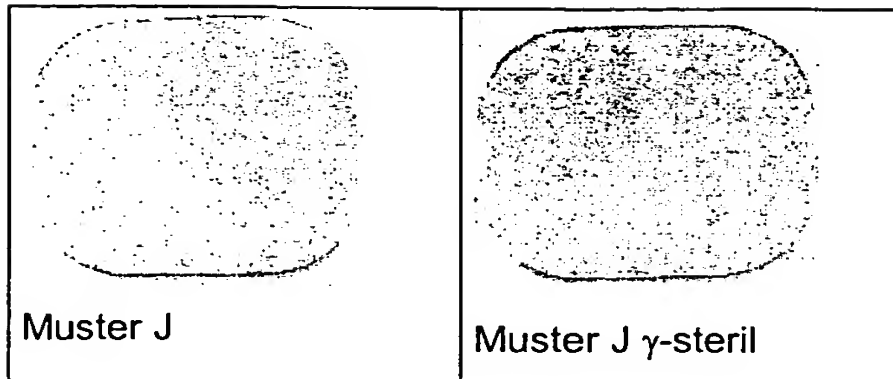
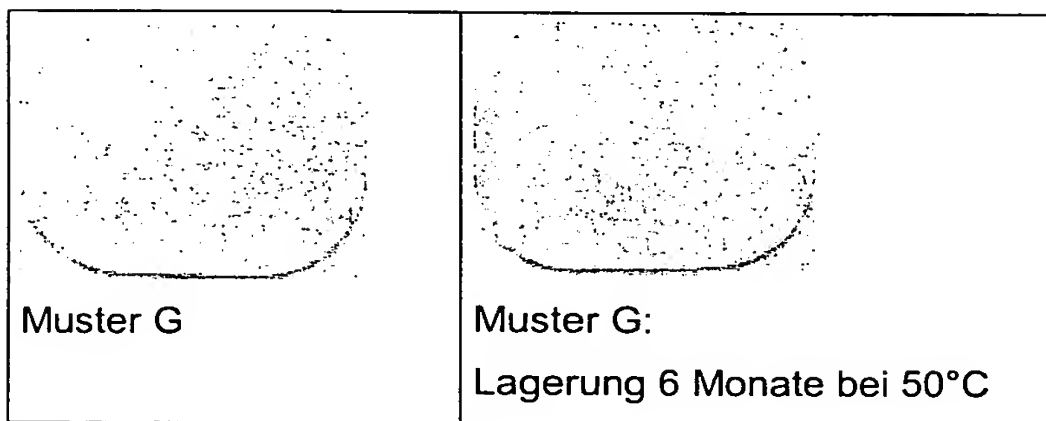


Abbildung 4



Patentansprüche

1. Polymermaterial als Verbands- oder Wundauflagenmaterial enthaltend antimikrobiell wirksames silberhaltiges Glas der Zusammensetzung
 40 – 75 mol% P_2O_5 ,
 35 – 55 mol% CaO, MgO,
 0 – 5 mol% Na_2O , K_2O ,
 5 – 20 mol% SiO_2 , Al_2O_3 und
 0,1 – 8 mol% Ag_2O , bezogen auf die Glaszusammensetzung.
2. Polymermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das silberhaltige Glas die Zusammensetzung 73,35 Gew.% P_2O_5 , 18,33 Gew.% MgO, 6,32 Gew.% Al_2O_3 und 2,0 Gew.% Ag_2O , bezogen auf die Glaszusammensetzung, aufweist.
3. Polymermaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass 0,01 bis 40 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmasse des Polymermaterials, des silberhaltigen Glases enthalten sind.
4. Polymermaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass 0,05 bis 1 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmasse des Materials, des silberhaltigen Glases enthalten sind.
5. Polymermaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Silbergläser eine volumenbezogene Partikelgröße zwischen 0,1 μm und 10 μm und einen Restfeuchtegehalt unter 5% besitzen.
6. Polymermaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymermaterial gewählt ist aus der Gruppe Polyacrylate, SIBS-Massen, SEBS-Massen, Naturkautschukmassen, Chitosane, Alginate, Hydrogele, Hydrokolloide und/oder Polyurethane.
7. Polymermaterial nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymermaterial Polyurethan ist.

8. Polymermaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymermaterial selbstklebend ausgerüstet ist.
9. Polymermaterial nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass Polyurethane der Zusammensetzung
 - a) 2 bis 6 Hydroxylgruppen aufweisenden Polyetherpolyolen mit OH-Zahlen von 20 bis 112 und einem Ethylenoxid (EO)-Gehalt von ≥ 10 Gew.%,
 - b) Antioxidantien,
 - c) in den Polyolen a) löslichen Wismut-(III)-Carboxylaten auf Basis von Carbonsäuren mit 2 bis 18 C-Atomen als Katalysatoren sowie
 - d) Hexamethylen-diisocyanat, mit einem Produkt der Funktionalitäten der Polyurethan-bildenden Komponenten a) und d) von mindestens 5,2, wobei die Katalysatormenge c) 0,005 bis 0,25 Gew.%, bezogen auf das Polyol a) beträgt, die Menge an Antioxidantien b) im Bereich von 0,1 bis 1,0 Gew.%, bezogen auf Polyol a) liegt und ein Verhältnis von freien NCO-Gruppen der Komponente d) zu den freien OH-Gruppen der Komponente a) (Isocyanatkennzahl) im Bereich von 0,30 bis 0,70, gewählt werden.
10. Polymermaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymermaterial eine Silberfreisetzung von bis zu 50 mg/kg Polymermaterial, insbesondere von 5 bis 30 mg/kg, aufweist.
11. Polymermaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymermaterial eine Silberfreisetzung über einen Zeitraum von 2 bis 240 h, insbesondere von 10 bis 96 h, aufweist.
12. Polymermaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymermaterial nicht geschäumt ist.
13. Polymermaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymermaterial geschäumt ist.

14. Polymermaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymermaterial transparent ist.
15. Polymermaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der Polymermatrix zusätzlich Superabsorber enthalten sind.
16. Polymermaterial nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass 0,01 bis 40 Gew.%, insbesondere 0,5 bis 30 Gew.%, insbesondere 20 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmasse der Polymermatrix, Superabsorber enthalten sind.
17. Polymermaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich weitere antimikrobielle Silberverbindungen enthalten sind.
18. Polymermaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass elementares Aluminium, Zink, Magnesium und/oder deren basischen Verbindungen im Polymer enthalten sind.
19. Polymermaterial nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass Al, Zn, Mg und/oder deren basischen Verbindungen in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmasse des Materials, enthalten sind.
20. Polymermaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass hautpflegende und/oder wundheilende Wirkstoffe zugesetzt sind.
21. Verbandsmaterial, insbesondere Wundauflage, enthaltend Polymermaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche.
22. Verbandsmaterial nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymermaterial auf der hautzugewandten Seite eines Trägermaterials aufgebracht ist, das auf der hautzugewandten Seite mit einer selbstklebenden Schicht versehen ist.
23. Verwendung des Polymermaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 20 als hydroaktive Wundauflage für die feuchte Wundbehandlung.

24. Verwendung des Polymermaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 20 als antimikrobielle, gegenüber Strahlung, Feuchtigkeit und/oder Wärme verfärbungsstabile Wundauflage zur Applikation auf der menschlichen Haut.
25. Verwendung des Polymermaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 20 zur Wundbehandlung.
26. Verwendung des Polymermaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 20 zur Hautpflege.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Polymermaterialien, die bevorzugt selbstklebend ausgerüstet und antimikrobiell wirksam sind, deren Verwendung als Wundauflage sowie
5 Verbandsmaterialien enthaltend diese Polymermaterialien. Die Kombination von Polymermaterialien, wie beispielsweise Polyurethan, mit den bestimmten silberhaltigen Gläsern generiert eine feuchte Wundheilung und gewährleistet gleichzeitig eine hohe Produktstabilität und eine hohe Verfärbungsstabilität der Wundauflage.

Die antimikrobiell wirksamen silberhaltigen Gläser weisen die Zusammensetzung

10 40 – 75 mol% P_2O_5 ,

35 – 55 mol% CaO, MgO,

0 – 5 mol% Na_2O , K_2O ,

5 - 20 mol% SiO_2 , Al_2O_3 und

0,1 – 8 mol% Ag_2O , bezogen auf die Glaszusammensetzung, auf.

15